# FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION

Patent Number:

JP8208884

Publication date:

1996-08-13

Inventor(s):

HIGANO MASANORI; WATANABE ATSUSHI; CHIBA TAKASHI

Applicant(s):

DENKI KAGAKU KOGYO KK

Requested Patent:

JP8208884

Application Number: JP19950012825 19950130

Priority Number(s):

IPC Classification:

C08K5/49; C08K3/32; C08L61/06; C08L101/00

EC Classification:

Equivalents:

#### **Abstract**

PURPOSE: To obtain a flame-retardant resin composition having excellent light- resistance and heat-resistance and free from halogen by compounding a thermoplastic resin, a phosphorus compound and a- phenolic resin synthesized from a phenol having substituent on oor p-site as essential components. CONSTITUTION: This flame-retardant resin composition having excellent lightresistance and heat-resistance can be produced without using a halogen- based flame-retarding agent by compounding (A) 100 pts.wt. of a thermoplastic resin such as polystyrene resin, ABS resin, polycarbonate resin, polyester resin or polyphenylene ether resin with (B) 1-50 pts.wt. of a phosphorus compound such as a phosphoric acid ester (e.g. triphenyl phosphate), a phosphorous acid ester (e.g. triethyl phosphite) or a phosphine oxide (e.g. triphenylphosphine oxide) and (C) 1-50 pts.wt. of a phenolic resin synthesized by thermally reacting an o- or p-substituted phenolic compound (e.g. p-cresol) with formalin in the presence of hydrochloric acid as a catalyst.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

731757



# (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報 (A)

# (11)特許出願公開番号

# 特開平8-208884

(43)公開日 平成8年(1996)8月13日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup>       | 識別記号              | 庁内整理番号 | FI      | 技術表示箇所  |
|---------------------------------|-------------------|--------|---------|---|
| C08K 5/49<br>3/32<br>C08L 61/06 | KAG<br>LMU        |        | •       |   |
| 101/00                          |                   |        | 審査請求    | 未請求 請求項の数3 OL (全 8 頁)   |
| (21)出願番号                        | <b>特願平7-12825</b> |        | (71)出願人 | 000003296<br>電気化学工業株式会社   |
| (22) 出願日                        | 平成7年(1995)1       | . 月30日 | (72)発明者 | 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号<br>日向野 正徳<br>東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化<br>学工業株式会社総合研究所内 |
|                                 |                   |        | (72)発明者 | 渡邊 淳<br>東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化<br>学工業株式会社総合研究所内                        |
|                                 |                   |        | (72)発明者 | 千葉 尚<br>東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化<br>学工業株式会社総合研究所内                        |
|                                 |                   |        |         |   |

#### 難燃性樹脂組成物 (54)【発明の名称】

# (57)【要約】

【目的】 実質的にハロゲン系難燃剤を使用せずに優れ た耐光性及び耐熱性を有する難燃性樹脂組成物を提供す

(A) 熱可塑性樹脂、(B) 燐化合物及び 【構成】 (C) オルト位またはパラ位が置換されたフェノール類 から合成されるフェノール樹脂の各成分を必須とする難 燃性樹脂組成物。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の(A)、(B)及び(C)の各成分 を必須とする難燃性樹脂組成物。

# (A) 熱可塑性樹脂

## (B) 燐化合物

(C) オルト位またはパラ位が置換されたフェノール類 から合成されるフェノール樹脂

【請求項2】 オルト位またはパラ位が置換されたフェノール類から合成されるフェノール樹脂の重量平均分子量が700以上である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 (A)成分100重量部あたり、(B)成分を1~50重量部、(C)成分を1~50重量部の割合で混合して得られる請求項1又は2記載の難燃性樹脂組成物。

# 【発明の詳細な説明】

# [0001]

【産業上の利用分野】本発明は難燃性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、熱可塑性樹脂に燐化合物及びオルト位またはパラ位が置換されたフェノール類から合成されるフェノール樹脂を配合した耐光性及び耐熱性に優れた難燃性樹脂組成物に関する。

## [0002]

【従来の技術】従来、熱可塑性樹脂の難燃化は主にハロゲン系難燃剤、燐系難燃剤、三酸化アンチモンなどを単独あるいは複合的に用いることによって達成されてきた。そして、特にハロゲン系難燃剤と燐系難燃剤とを組み合わせた場合には相乗的に難燃性が向上することが知られている。しかしながら、ハロゲン系難燃剤を用いた場合には燃焼時に、ハロゲン化水素やハロゲン化アンチモン等の毒性の高いガスが発生することが知られている。このためハロゲンを全く含有しないか、或いはハロゲンの量が少ない難燃性樹脂の開発が望まれていた。

【0003】この様な状況において、ハロゲン系難燃剤の代わりに、燐及び/または窒素を含む化合物を、ABS樹脂をはじめとするスチレン系樹脂へ添加する事が提案されている。しかしながら、これらの化合物は難燃化効果の点でハロゲン系難燃剤に劣り、特に、ABS樹脂をはじめとするスチレン系樹脂に対する難燃化効果は低い。従って、この様な樹脂に対しては、燐及び/または窒素を含む化合物を多量に添加しなければならず、その結果、組成物の耐熱性などの物性を著しく低下させてしまう問題があった。

【0004】更にこの様な問題を解決しようとする方法として、フェノール樹脂、燐化合物、メラミンなどを熱可塑性グラフト共重合体に配合する方法(西独国特許第3、401、835A号公報)が開示されている。しかしこの方法で得られた組成物は、フェノール樹脂に由来する耐光性の低下や、ブルーミングによるメラミンのしみ出しを引き起こし、また難燃剤の可塑化効果による耐 50

熱性の低下も十分に抑制できていない。そこで、組成物本来の耐熱性などの性能を低下させることなく、優れた 難燃性と耐光性を示す熱可塑性樹脂組成物の開発が望ま れていた。

2

# [0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明はこれら従来の問題点を解決するものであり、その目的とするところは、ハロゲン系難燃剤を使用せずに優れた耐光性及び耐熱性を有する難燃性樹脂組成物を提供することにある。

#### [0006]

【問題点を解決するための手段】本発明者らは、フェノール樹脂を使用する難燃化技術について、鋭意研究を重ねた結果、燐化合物とオルト位またはパラ位が置換されたフェノール類から合成されるフェノール樹脂を併用配合することにより、樹脂本来の耐熱性を維持しつつ優れた耐光性及び難燃性が発現される事を見いだし、本発明に到達した。即ち本発明は、(A)熱可塑性樹脂、

(B) 燐化合物および(C) オルト位またはパラ位が置換されたフェノール類から合成されるフェノール樹脂を必須成分とする難燃性樹脂組成物に関する。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられる(A)熱可塑性樹脂は公知のものの中から適宜選択することが出来る。それらの中の代表的なものを例示すれば、ポリスチレン系樹脂、ABS系樹脂、ボリカーボネート系樹脂をはじめとして、ポリエステル系樹脂 (PBT、PET)、(変性)ポリエチレン、(変性)ポリプロピレン、(変性)エチレン・プロピレン共重合樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルイミド、ポリアミド系樹脂、ポリアセタール、ポリメタクリル酸メチル等が挙げられ、これらの樹脂は2種以上を組み合わせて使用することも可能である。次に、これらのいくつかについて更に詳しく説明する。

【0008】本発明で用いられるポリスチレン系樹脂は 芳香族ビニル系単量体を含有する不飽和単量体を (共) 重合することにより得られる (共) 重合体であり、さら には、該重合体がゴム質重合体により改質された重合体 をも包含するものである。不飽和単量体として用いられ る芳香族ピニル系単量体としては、スチレン、αーメチ ルスチレン、ビニルトルエン、 t ープチルスチレン、ヒ ドロキシスチレン、ハロスチレン等が挙げられる。さら にこれらの単量体と共に、(メタ)アクリロニトリル、 (メタ) アクリル酸、 (メタ) アクリル酸エステル、マ レイミド系単量体、不飽和ジカルボン酸無水物系単量体 等から選ばれる1種以上の単量体が使用できる。(メ タ) アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、 アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸 エチル等が挙げられる。マレイミド系単量体としては、 マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイ ミド、Nープロピルマレイミド、Nーヘキシルマレイミ ド、Nーシクロヘキシルマレイミド、Nーフェニルマレ

イミド等が挙げられる。不飽和ジカルボン酸無水物系単 量体としては、無水マレイン酸等が挙げられる。 ポリス チレン系樹脂の製造方法には、特に制約はなく塊状重 合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの公知の方法が 使用できる。

【0009】ポリスチレン系樹脂の具体例としては、ポ **リスチレン、α-メチルスチレン/アクリロニトリル共** 重合体、スチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレ ン/メタクリル酸メチル共重合体、スチレン/メタクリ ル酸共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体、α 10 -メチルスチレン/アクリロニトリル/N-フェニルマ レイミド共重合体、スチレン/アクリロニトリル/N-フェニルマレイミド共重合体、スチレン/N-フェニル マレイミド/無水マレイン酸共重合体、およびそれらの ゴム変性体等を挙げることができる。

【0010】本発明で用いられるABS系樹脂はゴム質 重合体に芳香族ビニル系単量体を必須成分とするビニル **系単量体を共重合することにより得られるグラフト重合** 体であり、さらには、芳香族ビニル系単量体を含有する ビニル系単量体を重合して得られる重合体と該グラフト 重合体とのプレンド物をも包含するものである。

【0011】グラフト重合体は、ガラス転移温度が10 ℃以下であるゴム質重合体に、芳香族ビニル系単量体お よび (メタ) アクリロニトリル、(メタ) アクリル酸エ ステル、マレイミド系単量体、不飽和ジカルボン酸無水 物系単量体等から選ばれる1種以上の単量体をグラフト 重合することにより得られる。 芳香族ピニル系単量体と しては、スチレン、αーメチルスチレン、ピニルトルエ ン、t-プチルスチレン、ヒドロキシスチレン、ハロス チレン等が挙げられる。 (メタ) アクリル酸エステルと しては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタク リル酸メチル、メタクリル酸エチル等が挙げられる。マ レイミド系単量体としては、マレイミド、Nーメチルマ レイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイ ミド、Nーヘキシルマレイミド、Nーシクロヘキシルマ レイミド、N-フェニルマレイミド等が挙げられる。不 飽和ジカルポン酸無水物系単量体としては、無水マレイ ン酸等が挙げられる。これらの単量体はそれぞれ2種以 上併用して用いることもできる。本発明で使用されるグ ラフト重合体に好ましく用いられる単量体は、スチレン *40* と、アクリロニトリル及び/またはメタクリル酸メチル である。グラフト重合体の製造方法には、特に制約はな く塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の公知の 方法が使用できる。

【0012】グラフト重合体に用いられるゴム質重合体 を例示すると、ポリプタジエン、ブタジエンースチレン 共重合体、プタジエンースチレンブロック共重合体、水 素添加プタジエンースチレンプロック共重合体、プタジ エンーアクリロニトリル共重合体、アクリル系ゴム、エ チレンープロピレン (ジエン成分) 共重合体、イソプチ 50

レンーイソプレン共重合体、スチレンーイソプレンプロ ック共重合体、水素添加スチレンーイソプレンプロック 共重合体、ポリウレタン系ゴム、ポリアミド系ゴム、シ リコーン系ゴム等が挙げられる。本発明では好ましく は、ポリプタジエン、プタジエンースチレン共重合体、 アクリル系ゴム、エチレン-プロピレン(ジエン成分) 共重合体、シリコーン系ゴム等が用いられる。

【0013】グラフト重合体とプレンドする重合体とし ては、前記のグラフト重合体に用いられる単量体を重合 して得られる重合体を用いることができる。 好ましく用 いられる重合体はα-メチルスチレン/アクリロニトリ ル共重合体、スチレン/アクリロニトリル共重合体、α ーメチルスチレン/メタクリル酸メチル共重合体、スチ レン/メタクリル酸メチル共重合体、αーメチルスチレ ン/アクリロニトリル/N-フェニルマレイミド共重合 **体、スチレン/アクリロニトリル/N-フェニルマレイ** ミド共重合体、スチレン/N-フェニルマレイミド/無 水マレイン酸共重合体等である。これらの重合体は1種 のみ用いても良いし、2種以上組み合わせて用いること もできる。これらの重合体の製造方法には、特に制約は なく塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの公 知の方法が使用できる。

【0014】本発明で用いられるポリカーポネート系樹 脂は、2価フェノール類とカーボネート前駆体とを溶液 法または溶融法で反応せしめて製造されるものである。 2価フェノールの代表的な例を挙げると、2,2-ビス (4ーヒドロキシフェニル) プロパン [ピスフェノール A] 、ピス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1ービス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2 - ビ ス (4ーヒドロキシー3,5ージメチルフェニル)プロ パン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェ ニル)プロパン、ピス(4-ヒドロキシフェニル)サル ファイド、ピス(4 - ヒドロキシフェニル)スルホン等 が挙げられる。好ましい2価フェノールはピス(4-ヒ ドロキシフェニル) アルカン系であり、更に好ましく は、ビスフェノールAを主原料とするものである。ま た、カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、 カルボニルエステルまたはハロホルメート等が挙げら れ、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネート、ジ メチルカーボネート、2価フェノールのジハロホルメー ト及びそれらの混合物である。ポリカーボネート樹脂を 製造するに当たり、これらの2価フェノールの1種以上 を使用することができる。またこのようにして得られた ポリカーボネート樹脂は2種以上を併用することもでき る。本発明では好ましくはハロゲン非含有ポリカーボネ ートが用いられる。

【0015】本発明で用いられる(B)燐化合物は、燐 原子を有する化合物であれば特に制限はないが、好まし くは一般式(I)で表される有機燐化合物が用いられ

$$(Y)_{n} = P \xrightarrow{QR} (O - X)_{p} \xrightarrow{QR} O - P \xrightarrow{Q}_{q} T O R$$

#### 一般式(I)

(式中、R1 、R2 及びR3 は互いに独立して、水素原 子または有機基を表すが、R1 = R2 = R3 = Hの場合 を除く。Xは2価以上の有機基を表し、Yは酸素または 硫黄原子、乙はアルコキシ基またはメルカプト基を表 す。pは0または1であり、qは1以上、例えば30以 下の整数、rは0以上の整数、nは0または1を表す。 しかし、これらに限定されるものではない。)。

5

【0016】上記式において、有機基とは例えば、置換 されていてもいなくてもよいアルキル基、シクロアルキ ル基、アリール基などである。また、置換されている場 合、置換基としては例えばアルキル基、アルコキシ基、 アルキルチオ基等が挙げられ、またこれらの置換基を組 み合わせた基(例えばアリールアルコキシアルキル基な ど) またはこれらの置換基を酸素原子、硫黄原子、窒素 原子などにより結合して組み合わせた基(例えば、アリ ールスルホニルアリール基など) を置換基として用いて もよい。また、2価以上の有機基とは上記した有機基か ら、炭素原子に結合している水素原子の一個以上を除い てできる2価以上の基を意味する。例えばアルキレン 基、及び好ましくは(置換)フェニレン基、多核フェノ ール類例えばピスフェノール類から誘導されるものが挙 げられ、2以上の遊離原子価の相対的位置は任意であ る。特に好ましいものとして、ヒドロキノン、レゾルシ 30 ノール、ジフェニロールメタン、ジフェニロールジメチ ルメタン、シヒドロキシジフェニル、p, p'ージヒド ロキシジフェニルスルホン、ジヒドロキシナフタレンな どが挙げられる。

【0017】(B)の燐化合物を例示すると、燐酸エス テルとしては、トリメチルホスフェート、トリエチルホ スフェート、トリプチルホスフェート、トリ(2-エチ ルヘキシル) ホスフェート、トリプトキシエチルホスフ エート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホス フェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニル ホスフェート、トリス (イソプロピルフェニル) ホスフ ェート、トリス (ローフェニルフェニル) ホスフェー ト、トリス (p-フェニルフェニル) ホスフェート、ト リナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェ ート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジフェニル (2-エチルヘキシル) ホスフェート、ジ (イソプロピ ルフェニル)フェニルホスフェート、o - フェニルフェ ニルジクレジルホスフェート、ジブチルホスフェート、 モノプチルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルホス フェート、モノイソデシルホスフェート、2-アクリロ 50 シフェノール、ジヒドロキシジフェニル、ビス(ヒドロ

**イルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリ** ロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル 2 - アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェ ニルー2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート及 びこれらの縮合物等が挙げられる。

【0018】亜燐酸エステルとしては、トリメチルホス ファイト、トリエチルホスファイト、トリプチルホスフ ァイト、トリ(2-エチルヘキシル)ホスファイト、ト リプトキシエチルホスファイト、トリオレイルホスファ イト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスフ ァイト、トリキシレニルホスファイト、トリス(イソプ ロピルフェニル) ホスファイト、トリスノニルフェニル ホスファイト、トリス(o – フェニルフェニル)ホスフ ァイト、トリス (p-フェニルフェニル) ホスファイ ト、トリナフチルホスファイト、クレジルジフェニルホ スファイト、キシレニルジフェニルホスファイト、ジフ ェニル(2-エチルヘキシル)ホスファイト、ジ(イソ プロピルフェニル) フェニルホスファイト、0 - フェニ ルフェニルジクレジルホスファイト、ジプチルホスファ イト、モノブチルホスファイト、ジー2-エチルヘキシ ルホスファイト、モノイソデシルホスファイト及びこれ らの縮合物等が挙げられる。

【0019】また、これら以外の燐化合物としては、ト リフェニルホスフィンオキシド、トリクレジルホスフィ ンオキシド、メタンホスホン酸ジフェニル、フェニルホ スホン酸ジエチル、赤燐等を挙げることができる。これ ら燐化合物は1種のみ用いても良いし、2種以上組み合 わせて用いることもできる。

【0020】これらの燐化合物の配合量は特に制限はな いが、(A)成分100重量部に対し好ましくは1~5 0 重量部の範囲である。更に好ましくは、5~30重量 部の範囲である。1重量部よりも少ない量では充分な難 燃化効果が得られず、50重量部よりも多い量では、得 られる組成物の耐熱性の著しい低下、成型加工時の揮発 分の増加等の弊害を生じる。

【0021】本発明で用いられる(C)オルト位または パラ位が置換されたフェノール類から合成されるフェノ ール樹脂は、オルト位またはパラ位が置換されたフェノ ール類とアルデヒド及び/又はケトン類を酸触媒下、公 知の方法で反応させて得られる。フェノール類として は、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブ ロピルフェノール、プチルフェノール、アミルフェノー ル、ノニルフェノール、フェニルフェノール、フェノキ

キシフェニル)ペンタン、ピス (ヒドロキシフェニル) メタン、ピス (ヒドロキシフェニル) ブタン、ピス (ヒドロキシフェニル) エタン、ジヒドロキシジフェニルス ルホン、ジヒドロキシジフェニルケトン、ピス (ヒドロキシフェニル) プロバン等、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0022】アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキサール等が挙げられる。また、一分子中に少なくともフェノール性水酸基を一個有する芳香族モノアルデヒドも用いることができる。このような芳香族モノアルデヒドとして、 $o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、<math>\beta-\nu$ ゾルシルアルデヒド、パニリン等が挙げられる。また、ケトン類としてはアセトン等が挙げられる。これらアルデヒド及び/又はケトン類は1種のみ用いても良いし、2種以上組み合わせて用いることもできる。

【0023】オルト位またはパラ位が置換されたフェノール類から合成されるフェノール樹脂の分子量は重量平均分子量で700~10000のものが好ましく、800~800のものがおり好ましく、1000~5000のものが特に好ましい。分子量が700未満では樹脂組成物の耐熱性が大きく低下し、一方、10000以上では成形性低下のおそれがあり好ましくない。尚、本発明における重量平均分子量とは、溶媒にテトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、ポリスチレン換算で測定して得られるものである。具体的には、カラムにShodex A-8025(昭和電工社)を一本と、ShodexA-802(昭和電工社)を一本と、ShodexA-802(昭和電工社)を一本使用して、以下に示す条件でポリスチレン基準で測定して得られるものを挙げることができる。

#### 条件

溶媒:テトラヒドロフラン 流速:1.0ml/min

検出:紫外線検出器 波長272nm

カラム温度:35℃

【0024】オルト位またはパラ位が置換されたフェノール類から合成されるフェノール樹脂の配合量には特に制限はないが、好ましくは(A)成分100重量部に対し1~50重量部の範囲であり、更に好ましくは1~40重量部の範囲である。1重量部よりも少ない量では充分な難燃化効果が得られず、50重量部よりも多い量では、得られる組成物の耐衝撃性の著しい低下等の弊害を生じる。

【0025】なお、オルト位またはパラ位が置換されていないフェノール類から合成されるフェノール樹脂も勿論併用する事ができるが、(C)の5倍量以下好ましくは3倍量以下である。また、重量平均分子量が700末 50

満のフェノール樹脂ももちろん併用することができるが、(C)の5倍量以下好ましくは3倍量以下である。

【0026】本発明の難燃性樹脂組成物は、ハロゲンを含有する化合物を難燃剤として使用せずに優れた難燃性を発現するものであるが、通常用いられる公知の難燃剤を併用することもできる。難燃剤は、通常難燃化効果を有するものであれば特に制限はなく、フッ素化合物、建素化合物、アンチモン化合物、窒素化合物、硼素化合物、熱膨張性グラファイト、金属酸化物、金属水酸化物、アルカリ(土類)金属塩、ポリ核置換ヒドロキシスチレン等の難燃剤が使用できる。これらの難燃剤は1種のみ用いても良いし、2種以上組み合わせて用いることも可能である。

【0027】樹脂及び難燃剤等の混合方法には特別の制限はなく、これらを均一に混合できる手段であればいずれの手段をも採用できる。例えば、押出機、ヘンシェル型ミキサー、パンバリーミキサー、ニーダー、加熱ロールカン各種の混合用機械による混合. 混練等が適宜採用できる。

【0028】この際、必要に応じて難燃性を阻害しない 範囲でその効果を発現する種々の充填材や添加剤等を配 合できる。それらを例示するとガラス繊維、アスベス ト、炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、チタン酸カリウ ムウイスカー繊維、金属繊維、セラミックス繊維、ボロ ンウイスカー繊維等の繊維状充填材、マイカ、シリカ、 タルク、クレー、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラ スパルーン、ガラスフレーク等の充填材や、離型剤、滑 剤、可塑剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、耐 熱安定剤、老化防止剤、染(質)料等の添加剤等が挙げ られる。更にはポリマープレンドの特性を向上させるた めの衝撃強度改良剤、相溶化成分等も配合することがで きる。

### [0029]

【実施例】本発明をさらに具体的に説明するために以下 に実施例を挙げる。

#### 製造例1

撹拌機、還流冷却管を備えた反応器にp-クレゾール106g、37%ホルマリン65g及び触媒として35%塩酸2gを添加し、90~100℃にて60分間加熱撹拌し、その後減圧下で水を留去して、p-クレゾールタイプのフェノール樹脂を得た。得られたフェノール樹脂の重量平均分子量は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーで測定して700であった。

#### 【0030】製造例2

加熱攪拌時間を90分としたこと以外は製造例1と同様にして平均分子量800のp-クレゾールタイプのフェノール樹脂を得た。

# 【0031】製造例3

ホルマリン添加量を73gとしたこと以外は製造例1と 同様にして平均分子量1000のp-クレゾールタイプ

のフェノール樹脂を得た。

【0032】製造例4

加熱攪拌時間を50分とし、ホルマリン添加量を61g としたこと以外は製造例1と同様にして平均分子量50 0のp-クレゾールタイプのフェノール樹脂を得た。

実施例1~9、比較例1~8

表1及び2記載の各成分を各配合割合で、ヘンシェルミ キサーにて混合後、30mmφ2軸押出機(池貝鉄工社 製、PCM-30)を使用し、220~280℃で溶融 混練押出しし、ペレタイザーによりペレット化した。こ 10 のようにして得たペレットから射出成型機を用いてテス トピースを作製し、燃焼性、耐光性、耐熱性等を評価し た。それらの結果を同じく表1及び2に示す。UL燃焼 試験は、得られたペレットから射出成形にて127mm ×12.7mm×1.6mmの燃焼テストピースを作製 し、米国アンダーライターズ・ラボラトリー社のサブジ ェクト94(UL-94)垂直燃焼試験に従い測定し た。耐光性は、垂直燃焼試験用の試験片を用い、暴露試 験装置(東洋精機製作所、UVCON)により、温度5 5℃、湿度50%RH、照射照度0.39W/mm <sup>2</sup> (キセノンa t 3 4 0 n m) 、 照射時間 2 5 時間で処 理を行い、JIS K7105に従い色差測定を行っ た。熱変形温度はJISK7207に従い18.5kg f/cm² 荷重で測定した。

【0033】なお、表1、表2中の記号は以下の通りで ある。

熱可塑性樹脂(1):電気化学工業社製AS樹脂AS-W 熱可塑性樹脂(2):電気化学工業社製ABS樹脂GR-G

熱可塑性樹脂(3):帝人化成社製PC樹脂パンライト K-1 30

熱可塑性樹脂(4):三菱瓦斯化学社製PPE樹脂YPX-

熱可塑性樹脂 (5):三菱化成社製PBT樹脂/パドール5 020\$

熱可塑性樹脂(6):三菱瓦斯化学社製PA樹脂レニー ムエ D6007

: (株) 大八化学工業所製トリフェ 燐化合物

ニルホスフェート

フェノール樹脂(1): 群栄化学社製ピスフェノールA

ノボラックXPS-6874B

重量平均分子量2500

フェノール樹脂(2):住友デュレズ社製フェノールノ ボラックPR-53194

重量平均分子量1600

製造例1の化合物:p - クレゾールノボラック 重量平

均分子量約700

製造例2の化合物:p-クレゾールノボラック 重量平

均分子量約800

製造例3の化合物:p-クレゾールノボラック 重量平

均分子量約1000

製造例4の化合物:p-クレゾールノボラック 重量平

均分子量約500

: 色差 (JIS K7105準 耐光性 △E

20 拠)

:熱変形温度(JIS K720 HDT

7準拠)

: UL94垂直燃焼試験結果 UL-94

[0034] 表2中、比較例の1~4、8はフェノール ノボラック樹脂を配合した系の耐光性に着目したもので あるが、フェノールノボラック樹脂を配合した場合は耐 光性が低いことがわかる。一方、表1中の実施例1~9 は、良好な耐光性を示した。このことから置換フェノー ル樹脂を用いることにより、顕著な耐光性改良効果が得 られたものと解される。 また比較例5~7は重量平均 分子量が700未満のp-置換ノボラックを用いたもの であるが、本発明の実施例1、3、5、6、8に比べて 熱変形温度が大きく低下しており、好ましくない。

[0035] 【表1】

|               | 実施例 |    |    |    |     |    |    |     |     |
|---------------|-----|----|----|----|-----|----|----|-----|-----|
|               | 1   | 2  | 3  | 4  | 5   | 6  | 7  | 8   | 9   |
| 熱可塑性樹脂(1)     | 45  | 45 | 30 | 30 | 30  | 30 | 45 | 45  | 45  |
| 熱可塑性樹脂(2)     | 25  | 25 | 20 | 20 | 20  | 20 | 25 | 25  | 25  |
| 熱可塑性樹脂(3)     | _   | _  | 50 | 45 | 50  | 50 | -  | - ' | -   |
| 熱可塑性樹脂(4)     | .30 | -  | -  | -  | -   | -  | 30 | 30  | 30  |
| 熱可塑性樹脂(5)     | ~   | 30 | -  | -  | ] - | -  | -  | -   | - 1 |
| 熱可塑性樹脂(6)     |     | -  | -  | 5  | -   | -  | -  | -   | -   |
| <b>  燐化合物</b> | 15  | 15 | 10 | 10 | 10  | 10 | 15 | 15  | 15  |
| 製造例1の化合物      | 10  | 10 | 10 | 10 | -   | -  | -  | 5   | 5   |
| 製造例2の化合物      | -   | -  | -  | -  | 10  | -  | -  | -   | -   |
| 製造例3の化合物      | -   | -  | -  | -  | -   | 10 | -  | -   | -   |
| 製造例4の化合物      | -   | -  | -  | -  | -   | -  | -  | 5   | -   |
| フェノール樹脂(1)    | _ ' | _  | -  | -  | _   | -  | 10 | -   | -   |
| フェノール樹脂 (2)   | -   | -  | -  | -  | -   | -  | -  | -   | 5   |
| 耐光性 △E        | 8   | 7  | 8  | 9  | 8   | 7  | 7  | 8   | 10  |
| HDT (℃)       | 80  | 73 | 82 | 83 | 82  | 83 | 80 | 79  | 80  |

[0036]

【表2】

【表2】

|                        | 比較例     |         |          |          |          |          |          |          |
|------------------------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                        | 1       | 2       | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        | 8        |
| 熱可塑性樹脂(1)              | 45      | 45      | 30<br>20 | 30<br>20 | 45<br>25 | 30<br>20 | 45<br>25 | 45<br>25 |
| 熱可塑性樹脂(2)<br>熱可塑性樹脂(3) | 25<br>- | 25<br>- | 50       | 45       | -        | 50       | - 30     | - 30     |
| 熱可塑性樹脂(4)<br>熱可塑性樹脂(5) | 30      | 30      | -        | -        | 30       | -        | -        | -        |
| 熱可塑性樹脂(6)              | -       | -       | -        | 5        | -        | -        |          | 15       |
| <b>媄化合物</b>            | 15      | 15      | 10       | 10       | 15       | 10       | 15       | 15       |
| 製造例3の化合物<br>製造例4の化合物   | -       | -       | -        | -        | 10       | 10       | 9        | 1 -      |
| フェノール樹脂(2)             | 10      | 10      | 10       | 10       | -        | -        | -        | 9        |
| 耐光性 △E                 | 23      | 24      | 25       | 24       | 9        | 8        | 9        | 24       |
| HDT (°C)               | 80      | 73      | 82       | 83       | 74       | 73       | 74       | 80       |
| UL-94                  | V-0     | V-1     | V-1      | V-1      | V-0      | V-1      | V-0      | V-0      |

[0037]

【発明の効果】以上の通り、燐化合物及びオルト位またはパラ位が置換されたフェノール類から合成された重量 平均分子量が700以上のフェノール樹脂を熱可塑性樹 脂に配合することにより、これまでの未置換フェノール 樹脂を用いた技術よりも著しく耐光性及び耐熱性を改善 することができる。